

**LOW TEMPERATURE SIMULTANEOUSLY FIRING DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION****Publication number:** JP2000319066**Publication date:** 2000-11-21**Inventor:** KO KOKUZEN; IN KAKIJUN; CHO ZUI YON; RI JUUKEN; KIN TOKAN; KIN TOKURYO**Applicant:** SELECTRON**Classification:**

- International: H01G4/12; C04B35/00; C04B35/495; H01B3/12;  
H01G4/12; C04B35/00; C04B35/495; H01B3/12; (IPC1-  
7); C04B35/495; H01B3/12; H01G4/12

- European:

**Application number:** JP20000044332 20000222**Priority number(s):** KR19990016333 19990507[Report a data error here](#)**Abstract of JP2000319066**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition capable of producing a lamination type or flat type element by mixing BaNb2O6 with BaSn4O15 in a specific ratio and incorporating a specific quantity of B2O3 or V2O5 as a sintering assistant to simultaneously fire with a metal electrode such as silver.

SOLUTION: Ba5NbO15 having dielectric constant of 39, dielectric loss ( $\tan \delta$ ) of  $<1 \times 10^{-4}$  and about 100 ppm/ deg.C temp. coefficient in microwave frequency band and BaNb2O6 having dielectric constant of 30, dielectric loss ( $\tan \delta$ ) of  $<1 \times 10^{-4}$  and a positive temp. coefficient are mixed with each other to be expressed by a formula,  $(1-x)Ba5NbO15-xBaNb2O6$  ( $x$ ) expresses 0-1). B2O3 or V2O5 is incorporated by  $\leq 7$  wt.% in the mixture to obtain the low temp. simultaneously firing dielectric ceramic composition capable of simultaneously firing (at about 900-1200 deg.C) with the metal electrode of silver, copper, nickel, palladium, platinum or the like, which is used for a laminated capacitor as a dielectric.

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-319066

(P2000-319066A)

(43)公開日 平成12年11月21日 (2000.11.21)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ニードル(参考)
C 04 B 35/495		C 04 B 35/00	J
H 01 B 3/12	3 1 3	H 01 B 3/12	3 1 3 Z
H 01 G 4/12	3 5 8	H 01 G 4/12	3 1 3 L 3 5 8

審査請求 有 請求項の数 8 O.L. (全 10 頁)

(21)出願番号	特願2000-44332(P2000-44332)	(71)出願人	50073940 セレクトロン 大韓民国、京畿道金浦市月串面葛山里325 -11
(22)出願日	平成12年2月22日 (2000.2.22)	(72)発明者	洪國善 大韓民国、ソウル市瑞草區瑞草4洞三豊ア パートメント111棟1502號
(31)優先権主張番号	1 9 9 9 - 1 6 3 3 3	(72)発明者	尹赫▲じゅん▼ 大韓民国、ソウル市冠岳區新林2洞現代ア パートメント111棟206號
(32)優先日	平成11年5月7日 (1999.5.7)	(74)代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)
(33)優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 低温同時焼成誘電体セラミック組成物

(57)【要約】

【課題】 銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金などの金属電極と同時に焼成して複層型又は平面型素子を製造し得る誘電体セラミック組成物を提供する。

【解決手段】 この組成物は次の式で表現され、 $B_2O_3$  又は  $V_2O_5$  を7重量%以内で含有する。

$(1-x)Ba_5Nb_4O_{15} - xBaNb_2O_6$  又は  
 $(1-x)Ba_5Nb_4O_{15} - x(Ba_{1-y}Sr_y)Nb_2O_6$   
前記式で、x、yは0~1である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の式で表現され、 $B_2O_3$  又は  $V_2O_5$  を 7 重量%以下で含有する低温同時焼成誘電体セラミック組成物。

(1-x)  $Ba_5Nb_4O_{15}$  - x  $BaNb_2O_6$   
前記式で、x は 0~1 である。

【請求項2】 次の式で表現され、 $B_2O_3$  又は  $V_2O_5$  を 7 重量%以下で含有する低温同時焼成誘電体セラミック組成物。

(1-x)  $Ba_5Nb_4O_{15}$  - x ( $Ba_{1-y}Sr_y$ )  $Nb_2O_6$

前記式で、x、y は 0~1 である。

【請求項3】  $Bi_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $ZnO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、 $LiF$ 、 $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $P_2O_5$  及び  $Nb_2O_5$  からなる群から選択された 1 種以上の添加剤を、0.01~1.0 重量%含有することを特徴とする請求項1又は2記載の低温同時焼成誘電体セラミック組成物。

【請求項4】 ボロン (boron; B) を 5~70 重量% 含有したガラス又は化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の低温同時焼成誘電体セラミック組成物。

【請求項5】 Ba が Pb、Ca 及び La からなる群から選択された 1 種以上の元素によって 0.01~1.0 モル%だけ置換されていることを特徴とする請求項1又は2記載の低温同時焼成誘電体セラミック組成物。

【請求項6】 Nb が Ta、Ti によって 0.01~1.0 モル%だけ置換されていることを特徴とする請求項1又は2記載の低温同時焼成誘電体セラミック組成物。

【請求項7】 前記セラミック組成物は、銀 (Ag) 又は銀/パラジウム (Ag/Pd) 電極との同時焼成のため、800~950°C の温度で焼結されることを特徴とする請求項1又は2記載の低温同時焼成誘電体セラミック組成物。

【請求項8】 前記セラミック組成物は、銅又はニッケル電極との同時焼成のため、酸素分圧 10<sup>-5</sup> atm 以下の雰囲気および 925~1,275°C の温度で焼結されることを特徴とする請求項1又は2記載の低温同時焼成誘電体セラミック組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は低温同時焼成誘電体セラミック組成物に関するもので、より詳しくは銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金などの金属電極と同時に焼成して積層型 (multilayer) 又は平面型 (planar) 素子を製造し得る誘電体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、電子及び通信機器の小型化が急速に進行するにしたがい、これに使用される電子部品も積層化又はチップ化されている。電子部品に使用されるセ

ラミック材料は大きく誘電体と磁性体に分けられ、特に、誘電体を使用する電子部品において小型化に対する要求が急増している。

【0003】 代表的な積層部品としては、キャバシタが挙げられる。移動通信用端末機などには、フィルタ、カッピング、デュプレックサ、オシレータ、MCM (Multi-chip module) などが用いられている。このような積層部品は多層の誘電体と内部電極とからなり、この部品を製造するためには、誘電体層を薄いテープに形成し、その上に内部電極を印刷 (printing) した後、これらを多層に積層し焼成 (firing) する過程を経なければならぬ。したがって、積層素子に使用される誘電体は応用に適合した誘電特性を有することはもちろん、電極との同時焼成が可能でなければならない。誘電体に要求される誘電特性としては、高い誘電率、低い誘電損失、そして誘電率の温度変化の最小化などがある。

【0004】 内部電極としては、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金、ゴールド及びこれらの合金が使用され、同時に焼成するセラミック誘電体の焼結温度及特性によって使用する金属が決められる。すなわち、銀又は銅の場合、融点が 1,000°C 付近であるため、焼結温度が 950°C 以上であるセラミック誘電体には使用できない。パラジウム、白金及びゴールドの場合は、1,300°C でも安定するので、大部分のセラミック誘電体に使用できるが、価格が高いという欠点があるので、ニッケル、鉄などの金属を内部電極として使用する製品に比べ価格競争力が落ちる。そして、ニッケルの場合、融点は 1,400°C 以上であるが、空気中では容易に酸化して電極としての役割を果たさないため、遷元雰囲気、つまり 10<sup>-11</sup> atm 程度の低い分圧で熱処理しなければならない。しかし、大部分の誘電体セラミック組成物は低い酸素分圧下で熱処理すると、誘電損失が激しく増加するため、キャバシタとして使用できないという問題がある。銅電極を使用する場合にも、酸化問題のため、ニッケルと同様に、10<sup>-6</sup> atm 程度の低い酸素分圧が必要である。

【0005】 現在、積層部品に使用されているセラミック誘電体組成物は概ね BaTiO<sub>3</sub> が基本組成物であり、焼結温度を下げるために、 $Bi_2O_3$  などの酸化物焼結助剤又はガラスフリット (glass frit) を添加する。これらの組成物は 1,100~1,300°C の焼結温度と耐酸性を有し、数百以上の大きい誘電率を有するが、誘電損失が大きいために、MHz 以上の周波数では使用が難しい。また、誘電率の温度変化が数百 ppm/°C であるため、温度安定キャバシタ又は移動通信用部品には使用できない。

【0006】 具体的な例として、特開平 05-120915 号公報には、950~1000°C の低温で焼成可能な積層キャバシタについて開示されている。より詳しくは、18.0~27.0 重量%の BaTiO<sub>3</sub>、31.

6~36.3重量%のNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、27.6~35.6重量%のTiO<sub>2</sub>、2.5~8.1重量%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、5.6~9.0重量%のPb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>から構成される主成分に、1.0~3.0重量%のSiO<sub>2</sub>、0.5~3.0重量%のZnO、0.1~1.3重量%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.5~1.5重量%のCuOを焼結促進添加剤として添加する誘電体セラミック組成物で、気孔の発生を防止し、グリーンシート(green sheet)の厚さを薄くした場合にも、高温高湿の条件で老化せず、耐候性が大きい特性を有するものが開示されている。

【0007】MHz以上で使用できる積層素子用誘電体としては、(Mg, Ca)TiO<sub>3</sub>にガラスを添加した組成物が知られている。この組成物は1,000°C以上の温度及び低い酸素分圧で焼結可能であるが、誘電率が20程度と多少低いという欠点がある。

【0008】具体的な例として、特開平06-128028号公報には、比較的低温で焼結が可能で、シリコンと類似した熱膨張係数を有し、誘電率が小さく、誘電率の温度変化が小さいことを特徴とする積層セラミック組成物について開示されている。これは、4.0~8.5%のコーディエライト(cordierite)、1.0~4.0重量%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、5~50重量%のSiO<sub>2</sub>からなるコーディエライト-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系主成分100重量部に対して、副成分としてSr-TiO<sub>2</sub>又はCa-TiO<sub>3</sub>を2.0重量部以下で添加する積層セラミック組成物が開示されている。

【0009】以上のような特性のために、これまでの誘電体では、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金などの金属電極と共に焼成して積層型素子を製造することはできなかった。一般に、このことを満足する誘電体セラミック組成物は、低温焼結及び耐還元性の特性を持たなくてはならない。すなわち、銀電極を使用するために、900°C以下で誘電体物質の焼結がなされなくてはならず、銀/パラジウム電極を使用するためには、1,000°C以下の焼結温度が必要である。ところで、銀又はパラジウムは貴金属であるため、生産コストを下げるためには、銅又はニッケル電極が有利である。銅電極の場合、空気中で温度を上昇させると、酸化して酸化銅(CuO)になるため、電極としての特性を失うこととなる。したがって、銅電極との同時焼成を可能にするためには、誘電体を950°C以下の焼結温度及び低い酸素分圧で焼結した焼結体の誘電特性特に誘電損失が小さくなければならない。これは、一般的なセラミック誘電体の場合、低い酸素分圧では元素が還元され、この過程で電気伝導が生じて誘電損失が急激に増加するためである。一方、ニッケル電極の場合、同時焼成が可能な誘電体セラミックの場合、焼結温度は1,200~1,300°C程度と銅又は銅電極に比べ多少高いが、銅と同様に、低い酸素分圧での耐還元性が要求される。一方、MHz以上の周波数で使用するためには、約1×10<sup>-3</sup>

以下の低い誘電損失値(tan δ)を有しなければならず、温度安定性が要求される部品に使用するためには、誘電率の温度係数が±10ppm/C以下でなければならぬ。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記のような要求条件を満足させるため、銀、銅、ニッケル、パラジウム、白金などの金属電極と共に焼成して積層型又は平面型素子を製造し得る誘電体セラミック組成物を提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するための本発明の積層素子型低溫焼結誘電体セラミック組成物は次式で表現されるものである。

#### 【0012】

(1-x) Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> - x BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>  
前記式で、xは0~1である。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳細に説明する。

【0014】本発明による低温同時焼結誘電体セラミック組成物はBaOとNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>からなる。BaOとNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>との間に存在する化合物の代表的なものとしては、BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>とBa<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>がある。

【0015】これらのうち、Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>は、マイクロ波周波数帯域で誘電率が3.9であり、誘電損失(tan δ)が1×10<sup>-4</sup>未満であり、そして約-100ppm/Cの誘電率温度係数を有する。BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>は、誘電率が3.0であり、誘電損失が1×10<sup>-4</sup>未満、そして正の誘電率温度係数を有する。

【0016】したがって、BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>とBa<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>を適量混合すると、小さい誘電率温度係数と小さい誘電損失を有するセラミック誘電体組成物を製造できる。ここで、Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>を単独で使用してもかまわぬが、好ましくはBa<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 50~99.0モル%と、BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 0.01~50モル%の範囲内で混合する。

【0017】一方、BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>とBa<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>は1,250°C以上で焼結が行われるため、銀、銅、銀/パラジウム合金金属電極とは同時に焼成ができる。そこで、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの焼結助剤を添加して、900~1,200°Cで焼結されるようとする。焼結助剤の添加量は7重量%以内であることが、焼結を促進させるとともに、元の組成物の優れた誘電特性を維持するという点で好ましい。

【0018】そして、必要によって、添加剤を0.01~1.0重量%の範囲内で添加しても良い。その具体的な例としては、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO、NiO、CuO、LiF、SiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>又はSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が挙げられる。また、ボレート(Zinc

-Borate、ZnNb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、ポロシリケート（Borosilicate）のように、ボロン（boron）が5～70重量%含有されたガラス又は化合物を添加しても良い。このような添加剂は焼結特性を向上させ、焼結温度を下げる役割を果たす。反面、10重量%以上の場合には、誘電損失が急激に増加する問題がある。

【0019】そして、本発明のセラミック組成物は、BaをPb、Sr、Ca又はLaで置換することができ、その置換量は0.01～10モル%の範囲が好ましい。置換量が前記範囲を外れると、誘電損失が急激に増加するという問題が発生する可能性がある。また、NbもTa及びTiで置換することができ、その置換量は0.01～1.0モル%の範囲が好ましい。置換量が前記範囲を外れると、誘電率が減少し、誘電率温度係数値が増加するという問題が発生し得る。

【0020】本発明の誘電体セラミック組成物は900°Cで焼結可能であり、10<sup>-1</sup>atmの低い酸素分圧で焼結した場合にも、低い誘電損失を有するため、銀、銅、ニッケル金属電極との同時焼成が可能である。特に、誘電率温度係数が±30ppm/C以下の値を有するため、温度安定性が要求される部品、例えば温度安定積層キャパシタ（NPO MLCC）に使用することができる。また、1GHz以上の周波数で1×10<sup>-4</sup>以下の誘電損失を有するため、マイクロ波用フィルタ、オシレータ、平面アンテナ、MCMなどの通信部品に使用することができる。そして、900～950°Cの焼結温度範囲で誘電特性変化が殆どなく、誘電率温度係数（τ<sub>e</sub>）が±30ppm/C以下である組成範囲が広いため、安定した製品生産に特に有利である。

【0021】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0022】【実施例1】純度99.9%のBaOとNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をBa:Nbの比が1:2と5:4となるように秤量した。次に、それをポリエチレン瓶に、蒸留水との重量比で1:1となるように入れ、円滑な混合のため、分散剤を1重量%添加した後、安定化ジルコニアボール（Yttria stabilized Zirconia）を使用して24時間混合した。

【0023】混合されたスラリをオーブンで100°Cに加热して水分を除去した後、アルミニナ坩埚に入れ、1,100°Cで2時間か焼（calcination）した。か焼されたBaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>とBa<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>粉末を再び所望比率で混合し、焼結助剤として、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を一定量添加し、前記混合工程と同様の方式で24時間粉碎した。

【0024】粉碎されたスラリに、結合剤としてポリビニールアルコール（PVA）を1重量%添加した後、グラニュール化した。グラニュール化された粉末を1,000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で、直径10mm、高さ4～5mmのシリンド形に成形し、これを800～950°Cの範囲で空気雰囲気で焼結した。昇温速度は1分当たり5°Cであり、冷却は炉冷で行った。

【0025】焼結された試片に対し誘電特性を調べた。誘電特性はヒューレット・パッカード社（Hewlett Packard）製のHP4194インピーダンス分析器（Impedance analyzer）で測定し、GHz周波数帯域での誘電特性は円周型共振器法（Post resonator）を使用してヒューレット・パッカード社製のHP8720C回路網分析器（Network Analyzer）で測定した。

【0026】表1に、(1-x)Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>-xBaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>にB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加した誘電体組成物を空気中で800～950°Cで焼結したときの、焼結特性と誘電特性を示す。

【0027】

【表1】

(1-x) Ba <sub>x</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>15</sub> -xBaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 組成の焼結特性と誘電特性						
組成(x)	添加剤(重量%)	焼結温度(°C)	密度	誘電率	誘電損失(tan δ)	τ <sub>d</sub> (ppm/°C)
1.0	0.3	900°C	4.83	39	2×10 <sup>-4</sup>	70
	1.0	900°C	5.06	32	4×10 <sup>-4</sup>	60
	0	900°C	5.32	29	1×10 <sup>-4</sup>	70
	0	900°C	5.47	30	6×10 <sup>-4</sup>	60
0.2	0.3	900°C	5.96	44	5×10 <sup>-5</sup>	20
	0.3	900°C	5.72	40	5×10 <sup>-5</sup>	12
	0.3	900°C	6.01	44	5×10 <sup>-6</sup>	6
	1.0	900°C	5.70	40	5×10 <sup>-6</sup>	-10
	1.5	900°C	5.62	40	6×10 <sup>-6</sup>	-16
	2.0	900°C	5.56	38	7×10 <sup>-6</sup>	-26
	0.3	900°C	5.92	42	4×10 <sup>-5</sup>	-38
0.1	0.3	900°C	6.04	43	5×10 <sup>-5</sup>	-46
	0.3	900°C	5.86	42	4×10 <sup>-5</sup>	-56
	1.0	900°C	5.56	40	5×10 <sup>-5</sup>	-20
	1.5	900°C	5.60	40	6×10 <sup>-6</sup>	-4
	2.0	900°C	5.47	39	6×10 <sup>-6</sup>	14
	7.0	900°C	5.49	36	9×10 <sup>-6</sup>	-40
	0	7.0	5.90	41	2×10 <sup>-5</sup>	15
	5.0	5.0	5.85	40	1×10 <sup>-5</sup>	-33
	0.3	900°C	5.96	41	4×10 <sup>-6</sup>	40
	0.3	900°C	6.03	43	4×10 <sup>-6</sup>	33
0.05	0.3	900°C	6.11	42	4×10 <sup>-5</sup>	25
	1.0	900°C	5.62	41	4×10 <sup>-6</sup>	10
	1.5	900°C	5.61	41	4×10 <sup>-6</sup>	15
	2.0	900°C	5.68	41	5×10 <sup>-6</sup>	25
	0.3	900°C	5.98	41	3×10 <sup>-6</sup>	-90
	1.0	900°C	5.26	40	3×10 <sup>-6</sup>	-80
0.0	1.5	900°C	5.17	40	4×10 <sup>-6</sup>	-70
	2.0	900°C	5.37	40	4×10 <sup>-6</sup>	-60
	1.0	900°C	5.38	40	4×10 <sup>-6</sup>	-75
	1.0	900°C	5.39	41	4×10 <sup>-6</sup>	-72

【0028】前記表1に示すように、本発明によるセラミック組成物は900°Cで焼結がなされるため、銀又は銀ノボラジウム電極とともに同時焼成して積層素子を製造することができる。また、誘電率が4.0~4.5、誘電損失が1×10<sup>-4</sup>以下での優れた誘電特性を有するので、GHz帯域のマイクロ波用素子にも十分に使用することができる。例えば、チップLCフィルタ、チップデュブレックサ、平面アンテナ、MCM、回路基板などのチップ型部品を作成する場合、誘電率が大きく、誘電損失が小さいため、部品の小型化と低損失化を成し得る。また、誘電率温度係数値が小さいため、温度安定キャバシタ(NPO MLCC)に使用することができる。

【0029】一方、実際に積層部品(PCS用誘電体フィルタ)を製造するために、ポリビニールブチラル(PVB: Polyvinyl butyral)と可塑剤を本発明のセラミック粉末とともに有機溶媒に投入し、24時間混合して、テープ成形(tape casting)用スラリーを製造した。これを脱気(deairing)した後、テープ成形機(tape caster)を使用して、厚さ10~100μmの薄い誘電

体テープを成形し、銀ペーストを使用してテープ上に内部電極を印刷した。これらを順次積んだ後、40~70°Cで加熱しつつ圧力を加えて積層し、これを一定の大きさに切断した後、有機物分解工程(binder burn-out)を経てから、900°Cで2時間焼結した。形成された積層部品の周波数特性を測定した結果、挿入損失(insertion loss)が1dB以下と商用製品より優れた特性を示した。また、誘電体テープの代わりに、誘電体粉末を使用したペーストを製造し、これを多数回印刷して積層部品を製造することも可能である。

【0030】【実施例2】前記実施例1と同様の方法で(1-x)Ba<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>15</sub>-xBaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>にB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加した誘電体組成物を用意し、これを酸素分压10<sup>-11</sup>atm以下の還元雰囲気で焼結した。これらの組成物の焼結特性、誘電特性及び絶縁抵抗(Insulation Resistance、IR)を表2に示す。

【0031】

【表2】

(1-x) Ba <sub>x</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>15</sub> -x BaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 誘電体組成の還元雰囲気での焼結特性、誘電特性及び絶縁抵抗								
組成 (x)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	焼結 温度 (°C)	密度	誘電 率	誘電 損失 (tan δ)	$\tau \cdot \epsilon$ (ppm/ °C)	I R (Ω)
0	0	0	1250°C	5.96	40	102	-102	$1.5 \times 10^{12}$
	0.3	0	950°C	5.81	41	50	-50	$3.0 \times 10^{12}$
0.05	0	0	1250°C	6.02	40	114	-114	$2.1 \times 10^{12}$
	0.3	0.3	950°C	6.01	42	30	-30	$5.5 \times 10^{12}$
0.1	0.3	0.3	950°C	5.91	41	38	-38	$6.2 \times 10^{12}$
	0.3	0.3	950°C	5.84	40	14	14	$8.1 \times 10^{12}$
0.2	0	0	1250°C	5.87	41	98	-98	$2.9 \times 10^{12}$
	0.3	0.3	950°C	5.97	43	16	16	$7.6 \times 10^{12}$
1.0	0	0	1250°C	5.22	39	76	76	$6.1 \times 10^9$

【0032】前記表2の結果から、本発明による(1-x)Ba<sub>x</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>-x BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>組成物及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加した誘電体組成物は、還元雰囲気で925~1,275°Cの温度範囲で焼結可能であるため、銅及びニッケル電極と同時に焼成が可能であることが分かる。特に、誘電損失が $1 \times 10^{-4}$ 以下と既存の組成物に比べて1/10程度と小さいため、低損失部品とマイクロ波用積層部品の製造に非常に有利である。そして、添加割量を適切に調節すると、誘電率/温度係数値が±30ppm/°Cより小さくなるので、温度安定性が要求される積層部品に使用することもできる。また、単位面積当たりに流れる電流の程度を示す絶縁抵抗値は、積層部品の発熱量を抑制するためには通常 $10^9 \Omega$ 以上でなければならないが、本組成物は $10^9 \sim 10^{12} \Omega$ の範囲の優れた絶縁抵抗値を示す。

【0033】一方、前記実施例1と同様の方法で、前記セラミック粉末を用いて誘電体テープを作り、鋼ベーストを使用して内部電極を印刷し、これを酸素分圧 $10^{-6}$

以下の還元雰囲気で焼結して積層部品(multilayer device)を製造した。製造した部品は非常に小さい挿入損失を示し、これは、還元雰囲気でも誘電体の誘電損失が小さいために現れた結果と思われる。

【0034】【実施例3】(1-x)Ba<sub>x</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>-x BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>組成物に焼結用添加剤としてZnO、CuO、NiO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、LiF、SiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などの酸化物、及びボロンを5~70重量%含有したガラス又は化合物、例えば、4BaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などのポロシリケート又はポレートを添加し、そして前記実施例1と同様の方法で試片を製造した後、空気中で焼結した。その焼結特性を次の表3、表4及び表5に示す。

#### 【0035】

【表3】

(1-x) Ba <sub>x</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>15</sub> -x BaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (x=1) 組成に焼結用添 加物を投入したときの温度別焼結特性					
組成	添加剤 (重量%)				焼結温度 (°C)
x=1	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	SnO <sub>2</sub>	収縮率 (%)
	0.3	-	-	-	1250°C 1.4
	1.0	-	-	-	1250°C 1.8
	-	1.0	-	-	1100°C 1.5
	-	-	0.3	-	1000°C 1.7
-	-	-	0.3	1250°C	1.5

(1-x) Ba <sub>x</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>8</sub> -xBaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (x=0) 組成に焼結用添加物を投入したときの組成別焼結特性						
組成	添加剤(重量%)				焼結温度(℃)	収縮率(%)
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	CuO	ZnO <sub>2</sub>		
x=1	0.3	—	—	—	1250℃	15
	1.0	—	—	—	1250℃	15
	—	1.0	—	—	1250℃	16
	—	—	0.3	—	1100℃	13
	—	—	—	0.5	1250℃	14

【0037】前記表3及び表4の結果から、酸化物が焼結特性を向上させることが分かる。

【0038】

【表5】

(1-x) Ba <sub>3</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>15</sub> -xBaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 組成に焼結用添加物を投入したときの焼結特性及び誘電特性											
組成 (x)	焼結剤(重量%)										
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LiF	SiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Glass
0.16	0.3	0.3									900 5.95 42.0 2×10 <sup>-4</sup> +8
	0.3	0.3									900 5.96 42.5 3×10 <sup>-4</sup> +10
	0.3	0.3									900 5.75 39.1 1×10 <sup>-4</sup> +4
	0.3	0.3									900 6.04 43.3 1×10 <sup>-4</sup> +14
	0.3	0.3									900 6.07 44.4 2×10 <sup>-4</sup> +2
	0.3	0.3									900 5.95 42.0 2×10 <sup>-4</sup> +7
	0.3	0.3									900 5.94 43.5 2×10 <sup>-4</sup> +21
	0.3	0.3									900 6.01 43.5 2×10 <sup>-4</sup> +3
	0.3	0.3									900 5.95 42.7 2×10 <sup>-4</sup> +12
	0.16	0.3									900 5.96 43.2 3×10 <sup>-4</sup> +50
	0.08	0.3									900 6.84 40.0 2×10 <sup>-4</sup> +20
	0.10	0.3									900 6.91 41.5 2×10 <sup>-4</sup> +15
	0.12	0.3									900 5.88 40.6 2×10 <sup>-4</sup> +4
	0.16	0.3									900 6.05 43.7 2×10 <sup>-4</sup> +27
	0.20	0.3									900 6.01 43.4 2×10 <sup>-4</sup> +5
	0.22	0.3									900 5.94 42.6 2×10 <sup>-4</sup> -4
	0.06	0.3									1.0 900 5.85 40.1 2×10 <sup>-4</sup> +5
	0.06	0.3									2.0 900 5.87 40.3 3×10 <sup>-4</sup> -17
	0.10	0.3									1.0 900 6.82 41.0 2×10 <sup>-4</sup> +1
	0.10	0.3									2.0 900 5.84 40.5 3×10 <sup>-4</sup> -22
	0.10	0.3									7.0 900 5.91 38.9 1×10 <sup>-3</sup> -40

【0039】前記表1の結果から、酸化物が焼結特性及び誘電特性に大きく影響を及ぼし得ることが分かる。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、LiF、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SnO<sub>2</sub>の添加は焼結性を向上させるか、または誘電率の増加をもたらす。Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は焼結性を向上させるとともに損失を減少させ、特に、SiO<sub>2</sub>は還元雰囲気での損失

を減少させる役割を果たす。また、ガラスの添加は焼結性を急激に増加させて、850°Cでも焼結が可能となるようになり、共振周波数温度係数を負に増加させる役割を果たす。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も共振周波数温度係数を調節し得る添加剤で、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は負の値に、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は正の値に温度係数を変化させる。

【0040】[実施例4]  $(1-x) \text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15} - x \text{BaNb}_2\text{O}_6$  ( $x=0$ ) 組成物において、 $\text{B}$  の代わりに  $\text{Pb}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{La}$  を、 $\text{Nb}$  の代わりに  $\text{Ta}$  又は  $\text{Ti}$  を一定量置換した組成物を前記実施例1

と同様の方法で用意し、これらの焼結特性と誘電特性を測定した。その結果を次の表6、7に示す。

## 【0041】

【表6】

$(1-x) (\text{Ba}_{1-x}, \text{A}_x)_s (\text{Nb}_{1-y}, \text{B}_y)_s \text{O}_{15} - x (\text{Ba}_{1-x}, \text{A}_x)_s (\text{Nb}_{1-y}, \text{B}_y)_s \text{O}_6$ ( $x=0, A=\text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{La}, B=\text{Ta}, \text{Ti}$ ) 組成の焼結特性と誘電特性						
A	a	B	b	添 加 剤 (wt%)	焼 結 温 度 (°C)	密 度
				$\text{B}_2\text{O}_3$		
Pb	0.01			1.0	900	5.97
Sr	0.01			1.0	900	5.86
Ca	0.01			1.0	900	5.91
La	0.01			1.0	900	5.99
		Ta	0.01	1.0	900	5.82
		Ti	0.01	1.0	900	5.87
						40.5
						$5 \times 10^{-4}$
						+35

【0042】前記表6の結果から、少量の置換により誘電特性の変化が表れ、特に、焼結体は  $\text{Pb}$  の置換によつて誘電率が向上し、 $\text{La}$  の置換により共振周波数温度係数が負に減少することが分かる。一方、 $\text{Nb}$  を  $\text{Ta}$  で置

換した場合には、置換量にかかわらず、置換しなかった組成物の焼結特性及び誘電特性と同じ値を示した。

## 【0043】

【表7】

$0.9 (\text{Ba}_{1-y}, \text{A}_y)_s \text{Nb}_y \text{O}_{15} - 0.1 (\text{Ba}_{1-y}, \text{A}_y)_s \text{Nb}_y \text{O}_6$ ( $A=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{La}$ ) 組成の焼結特性と誘電特性						
A	y	添 加 剤 (重量%)	焼 結 温 度 (°C)	密 度	誘 電 率 (tan δ)	誘電損失 (tan δ)
Sr	0.03	1.0	0.3	900°C	5.88	4.5
	0.05	1.0	0.3	900°C	5.61	$4.4 \times 10^{-4}$
Ca	0.03	1.0	0.3	900°C	5.63	$4.0 \times 10^{-5}$
	0.05	1.0	0.3	900°C	5.94	$4.2 \times 10^{-6}$
La	0.03	1.0	0.3	900°C	5.93	$4.2 \times 10^{-6}$
	0.05	1.0	0.3	900°C	5.07	$3.3 \times 10^{-6}$
	0.1	1.0	0.3	900°C	5.07	$3.3 \times 10^{-6}$

【0044】前記表7の結果から、 $\text{Ba}$  を  $\text{Sr}$  で一定量置換すると、誘電率が高まる効果があり、 $\text{La}$  で置換した場合には、焼結特性が向上することが分かる。

た  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$  を添加して混合した組成物を、前記実施例1と同様の方法で用意し、これらの焼結特性と誘電特性を測定した。その結果をつぎの表8に示す。

【0045】[実施例5]  $(1-x) \text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15} - x \text{BaNb}_2\text{O}_6$  ( $x=0$ ) 組成物において、 $\text{B}$  の一部あるいは全部の代わりに、合成され

## 【0046】

【表8】

$(1-x) \text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15} - x (\text{Ba}_{1-y}, \text{Sr}_y)_s \text{Nb}_y \text{O}_6$ 誘電体組成の焼結特性と誘電特性						
x	y	添 加 剤 (wt%)	焼 結 温 度 (°C)	密 度	誘 電 率 (tan δ)	誘電損失 (tan δ)
		$\text{B}_2\text{O}_3$				
0.20	0.60	1.0	900	5.53	$40.8 \times 10^4$	-16
0.25	0.80	1.0	900	5.61	$41.7 \times 10^4$	-25
0.30	0.70	1.0	900	5.61	$43.0 \times 10^4$	-41
0.30	0.85	1.0	900	5.64	$43.8 \times 10^4$	-9
0.25	1	1.0	900	5.96	$41.0 \times 10^4$	$6 \times 10^{-4}$
0.30	1	1.0	900	5.73	$46.2 \times 10^4$	-11
0.35	1	1.0	900	5.82	$46.8 \times 10^4$	-25
0.40	1	1.0	900	5.71	$46.4 \times 10^4$	-41

【0047】前記表8の結果から、合成された  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{SrNb}_2\text{O}_6$  の添加により共振周波数温度係数の変化が表れ、特に、 $\text{SrNb}_2\text{O}_6$  の添加によって焼結体は  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  の少ない側から温度係数が零付近に調節され、 $\text{SrNb}_2\text{O}_6$  の添加量が増加する

にしたがって誘電率が大きく増加することが分かる。

## 【0048】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明で提案した  $(1-x) \text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15} - x \text{BaNb}_2\text{O}_6$  セラミック誘電体組成物は、適切な焼結助剤などを

投入すると、900°Cで焼結が行われるため、銀電極と同時焼成が可能であり、積層キャパシタ（MLCC）に誘電体として使用可能である。また特に、誘電損失が小さくて誘電率温度係数が小さいため、PCSなどの移動通信用部品に好適である。また、この組成物は酸素分圧10<sup>-1</sup> atm以下の還元雰囲気でも焼結可能であり、低い誘電損失を有するため、銅、ニッケルなどの低廉な金属電極との同時焼成が可能である。そのため、内部又

は表面に電極パターン有する積層又は平面形部品のコスト低下に大きく寄与し得る。さらに、誘電率の温度変化が非常に小さいため、温度安定部品、例えば、温度安定キャパシタ（NPO MLCC）、マイクロ波用オシレータ、基板、フィルタ、平面アンテナなどに使用可能である。また、優れた誘電特性を有する組成範囲が広く、焼結温度によって誘電特性が殆ど変化しないために、安定した生産が可能であるという利点もある。

## フロントページの続き

(72)発明者 ▲ちょ▼瑞▲よん▼

大韓民国、ソウル市龍山區▲ちょん▼波洞  
3街132-47

(72)発明者 李重鎭

大韓民国、ソウル市瑞草區方背3洞新東亞  
アパートメント3棟703號

(72)発明者 金東完

大韓民国、ソウル市冠岳區新林本洞92-  
218

(72)発明者 金徳亮

大韓民国、ソウル市松坡區梧琴洞現代アバ  
ートメント31棟1403號